

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Di:chloro-tri:pheno:di:oxazine derivs. used for pigmenting plastics

Patent Number: DE4442291
Publication date: 1995-06-08
Inventor(s): KAUL BANSI LAL DR (CH); KEMPTER PETER DR (DE)
Applicant(s):: SANDOZ AG (DE)
Requested Patent: ☐ DE4442291
Application Number: DE19944442291 19941128
Priority Number (s): DE19944442291 19941128; DE19934341495 19931206
IPC Classification: C09B19/02 ; C09D17/00 ; C07D498/22 ; C08K5/357 ; D01F1/04 ; C09D11/02 ; D06N3/00 ; C09B67/10 ; C09D161/28 ; D21H21/28
EC Classification: C09B19/02
Equivalents:

Abstract

6,13-dichloro tripheno dioxazine derivs. of formula (I) are claimed. R1, R2 = H; or R1+R2 = single chain X linking the 8,9-, 9,10- or 10,11-positions; R3 = R4 = H; or R3+R4 = a single chain Y linking the 1,2-, 2,3- or 3,4-positions, with the proviso that R3 and R4 are not H if R1, R2 = H; X, Y = -NR5-(CO)m-NH-, -CR5=CH-CO-NH-, -O-CH2-CO-NH-, -CO-CH=CR5-NH-, -CO-NH-CO-NH-, -CO-NH-CR6=N-, -CR6=N=CO-NH-, -NR5-(CO)m-O- or -NH-CR5=N-; R5,R6 = H, 1-4 C alkyl or phenyl; m = 1 or 2; if R3,R4 and R7 are in the 1,2,3- or 3,4,2-positions or R3,R4 and R7 in the 8,9,10 or 10,11,9-positions, then R7 = H or 1-2C alkoxy, otherwise R7 = H. Also claimed are plastics compsns. (II) contg. (I).

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 44 42 291 A 1

②① Aktenzeichen: P 44 42 291.1
②② Anmeldetag: 28. 11. 94
②③ Offenlegungstag: 8. 6. 95

⑤① Int. Cl. 6:
C 09 B 19/02
C 09 D 17/00
C 07 D 498/22
C 08 K 5/357
D 01 F 1/04
// C 09 D 11/02, D 06 N
3/00, C 09 B 67/10,
C 09 D 161/28 (C 07 D
498/22, 265:00,
235:00, 221:00, 239:00,
263:00, 265:00) D 21 H
21/28

DE 44 42 291 A 1

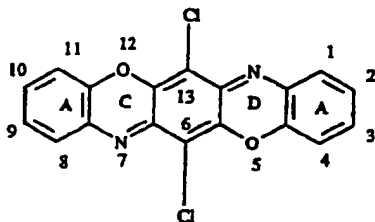
③⑩ Innere Priorität: ③② ③③ ③①
06.12.93 DE 43 41 495.8

⑦① Anmelder:
Sandoz-Patent-GmbH, 79539 Lörrach, DE

⑦② Erfinder:
Kaul, Bansi Lal, Dr., Biel-Benken, CH; Kempter,
Peter, Dr., 79539 Lörrach, DE

⑤④ Triphendioxazin-Verbindungen

⑤⑦ Die Triphendioxazin-Verbindungen der allgemeinen Formel I

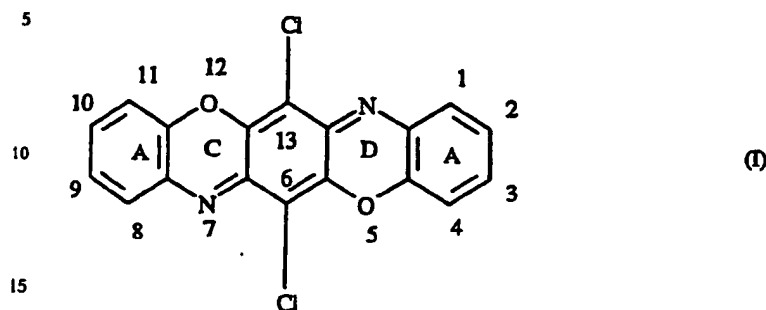


wobei die mit A bezeichneten Kerne, unabhängig voneinander, linear, in 2,3- und 9,10-Stellung, oder angular, in 1,2- und 8,9- oder in 3,4- und 10,11-Stellung, anellierte Ringe mit den Restgliedern der Formeln $-NR_1-(CO)_m-NH-$, $-CR_1=CH-CO-NH-$, $-O-CH_2-CO-NH-$, $-CO-CH=CR_1-NH-$, $-CO-NH-CO-NH-$, $-CO-NH-CR_2=N$, $-CR_2=N-CO-NH-$, $-NR_1-(CO)_m-O-$ oder $-NH-CR_1=N-$ enthalten,
 R_1 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl,
 R_2 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl
und m 1 oder 2 bedeuten,
wobei die angularen Moleküle in 3- und 10-Stellung, bzw. in 2- und 9-Stellung je eine C_{1-2} -Alkoxygruppe tragen können, sind hervorragende Pigmente, sie zeichnen sich gegenüber den nächstvergleichbaren Pigmenten insbesondere durch bessere Migrations- und Lösungsmittlechtheit aus.

DE 44 42 291 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind die Triphendioxazin-Verbindungen der allgemeinen Formel I



wobei die mit A bezeichneten Kerne, unabhängig voneinander, linear, in 2,3- und 9,10-Stellung, oder angular, in 1,2- und 8,9- oder in 3,4- und 10,11-Stellung, anelliert Ringe mit der Restgliedern der Formeln

20 $-\text{NR}_1-(\text{CO})_m-\text{NH}-$, $-\text{CR}_1=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CR}_1-\text{NH}-$,
 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CR}_2=\text{N}-$, $-\text{CR}_2=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NR}_1-(\text{CO})_m-\text{O}-$ oder
 $-\text{NH}-\text{CR}_1=\text{N}-$ enthalten,

R_1 Wasserstoff, C_1-4 -Alkyl oder Phenyl,

R_2 Wasserstoff, C_1-4 -Alkyl oder Phenyl

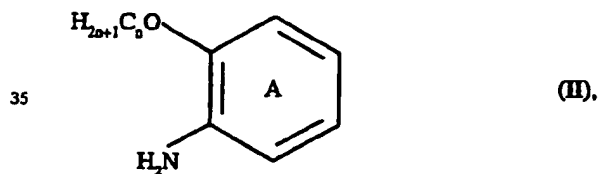
25 und m 1 oder 2 bedeuten,

wobei die angularen Moleküle in 3- und 10-Stellung, bzw. in 2- und 9-Stellung je eine C_{1-2} -Alkoxygruppe tragen können.

Unter den genannten Alkyl- und Alkoxyresten sind diejenigen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

Die Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon mit 2 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel II

30

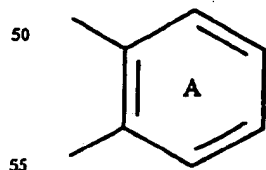


40 worin n 1, 2 oder 3 bedeutet,

kondensiert. Falls die an den Ringen A anellierten Heterocyclen verschieden sind, müssen unterschiedliche Verbindungen der Formel II eingesetzt und Maßnahmen für eine asymmetrische Kondensation getroffen werden.

Die Verbindungen der Formel II sind bekannt (siehe z. B. DE-OS 28 55 883) oder lassen sich in Analogie zu bekannten, beschriebenen Verfahren, bzw. auf eine andere, dem Fachmann geläufige Methode ohne Schwierigkeiten herstellen.

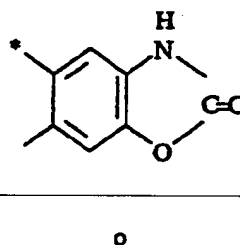
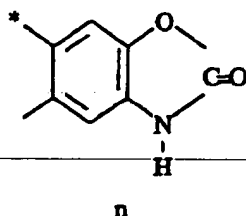
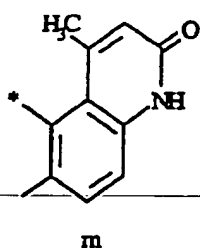
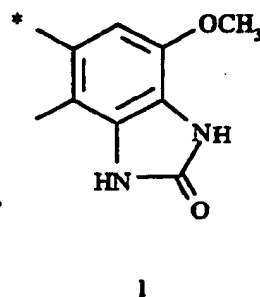
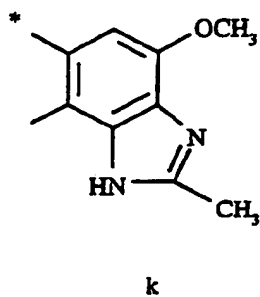
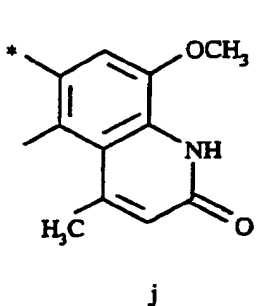
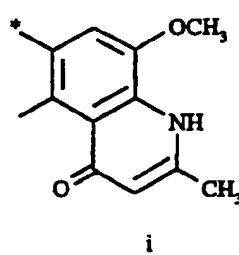
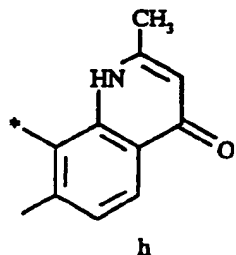
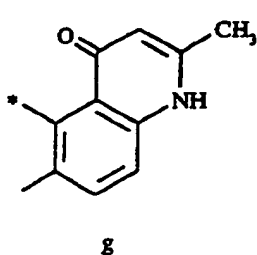
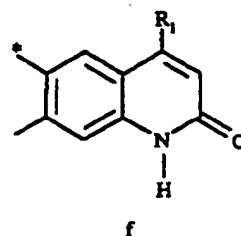
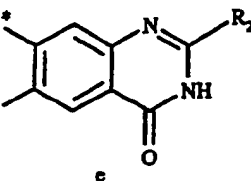
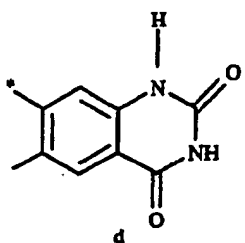
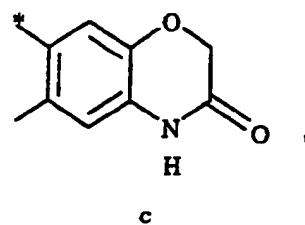
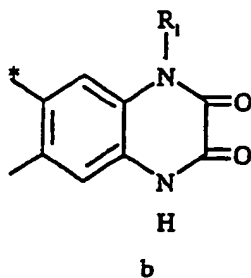
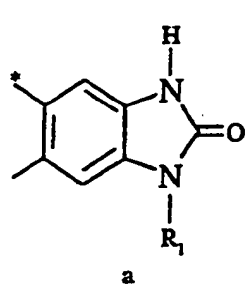
In bevorzugten Pigmenten der Formel I entsprechen die Formelteile



vorzugsweise den Formeln a bis o.

60

65



wobei die mit * bezeichnete Bindung zum Stickstoffat m führt und
 R_1 Wasserstoff, C_1 -4-Alkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und
 R_2 Wasserstoff, C_1 -4-Alkyl oder Phenyl vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Äthyl
 bedeuten.

Am meisten bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen beide Ringe A den Formelteilen a) oder j) entsprechen. Die erfindungsgemäßen Pigmente der Formel I eignen sich ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen, worunter lösungsmittelfreie und lösungsmittelhaltige Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verstanden werden (in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art,

zum Spinnfärben von Viscose oder Celluloseacetat, zum Pigmentieren von Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder). Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassefärbung, für die Beschichtung von Textilien oder für den Pigmentdruck Verwendung finden.

Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre hervorragende Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit, ihre Farbstärke und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z. B. Flockulationsechtheit, Kristallisierbarkeit und Dispergierbarkeit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittellechtheit aus.

Durch die Nachbehandlung der Rohpigmente in organischen Lösungsmitteln bei erhöhten Temperaturen, z. B. 110°–200° C können die Pigmenteigenschaften oft weiter verbessert werden. Als organische Lösungsmittel (in denen die Pigmente selbst aber nicht gelöst werden) kommen z. B. Chlorbenzol (Gemisch), Nitrobenzol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Eisessig, Äthylenglykol oder Chinolin in Betracht. Diese Nachbehandlung wird vorzugsweise mit einer Mahl- oder Knetoperation kombiniert.

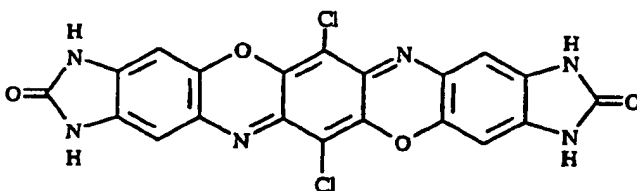
In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Ein Volumenteil entspricht dem Volumen eines Gewichtsteils Wasser.

Beispiel 1

In 250 Vol. Teile Äthanol werden 22 Teile 6-Methoxy-5-amino-benzirnidazon-(2), 15 Teile Chloranil (2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon) und 10 Teile wasserfreies Natriumacetat eingetragen. Man erhitzt das Gemisch unter Rühren zum Sieden, läßt abkühlen, filtriert das auskristallisierte Zwischenprodukt ab, wäscht es mit Äthanol, dann mit Wasser und trocknet es.

26 Teile dieses Zwischenproduktes werden in 150 Vol. Teilen H₂SO₄ conc. eingetragen und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man gießt sodann auf Eis aus, filtriert das erhaltene Pigment, wäscht es mit Wasser säurefrei und trocknet es, z. B. bei 600 im Vakuum. Man kann das Kondensationsgemisch auch auf 80% verdünnen, das erhaltene Pigment abfiltrieren und mit 300 Teilen 80% H₂SO₄, danach mit 150 Teilen 50% H₂SO₄ und mit 2000 Teilen Wasser säurefrei waschen. Der feuchte Presskuchen wird dann in 250 Teilen Dimethylacetamid suspendiert und das verbleibende Wasser bei 100–150° abdestilliert. Nach Kühlung auf 120° wird das Pigment filtriert, mit 200 Teilen kaltem Dimethylacetamid und danach mit 100 Teilen Isopropanol gewaschen und bei 600 im Vakuum getrocknet.

Das erhaltene Pigment entspricht der Formel



es färbt Kunststoffe in violetten Tönen mit ausgezeichneter Migrier- und Lösungsmittellechtheit.

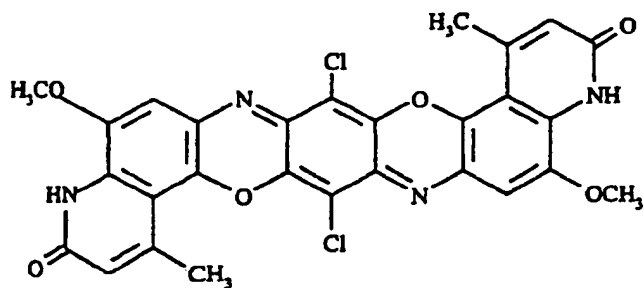
Nachbehandlung

In einem auf 75–78° geheizten Knetter werden 20 Teile des nach Beispiel 1 hergestellten Pigments, mit 23 Teilen Äthylenglykol und 160 Teilen NaCl bei 0,6 bar während 2 Stunden geknetet. Danach wird in 1500 Teilen Wasser suspendiert und für 2 Stunden auf 80° erwärmt. Anschließend wird heiß filtriert und mit 4000 Teilen heißem Wasser salzfrei gewaschen. Das Pigment wird bei 80° im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2

In 300 Volumenteile Äthanol werden 24 Teile 4-Methyl-5,8-dimethoxy-6-amino-chinolon-(2), 12 Teile Chloranil und 8,5 Teile wasserfreies Natriumacetat eingetragen, unter Rühren und Rückflußkühlung 6 Stunden gekocht, auf Raumtemperatur abgekühlt, der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit Äthanol, dann mit Wasser und wieder mit Äthanol gewaschen. Das Äthanol-feuchte Zwischenprodukt wird in 300 Vol. Teilen o-Dichlorbenzol zu einer feinteiligen Suspension verrührt, unter Rühren 8 Stunden gekocht, wobei das abdestillierte Äthanol/Dichlorbenzol-Gemisch durch o-Dichlorbenzol ersetzt wird. Man läßt auf 100° abkühlen, filtriert, wäscht den Rückstand erst mit heißem o-Dichlorbenzol, sodann mit heißem Äthanol, danach mit heißem und schließlich mit kaltem Wasser und trocknet ihn.

Man erhält so das Pigment der Formel



das Kunststoffe in blauen Tönen mit ausgezeichneter Migrier- und Lösungsmittlechtheit färbt.

Nachbehandlung

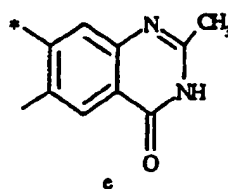
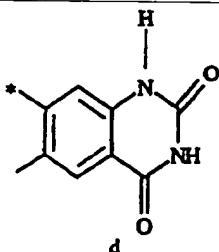
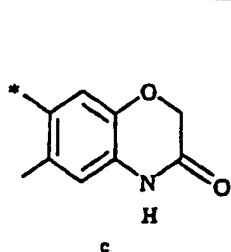
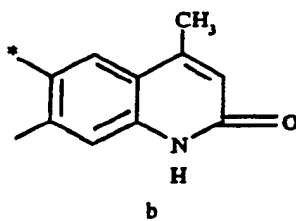
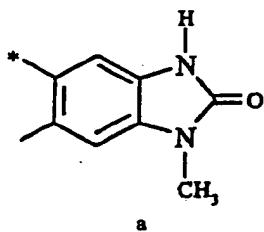
10 Teile des nach Beispiel 2 hergestellten Pigments werden in Gegenwart von 30 Teilen NaCl und 150 Teilen Aceton in einer Kugelmühle von 0,5 l Fassungsvermögen mit 1 kg Stahlkugeln von 4 mm Durchmesser während 72 Stunden gemahlen. Das erhaltene Mahlgut wird mit einem Sieb von den Kugeln abgetrennt, filtriert und mit 2000 Teilen Wasser salzfrei gewaschen. Das Pigment wird bei 80° im Vakuum getrocknet.

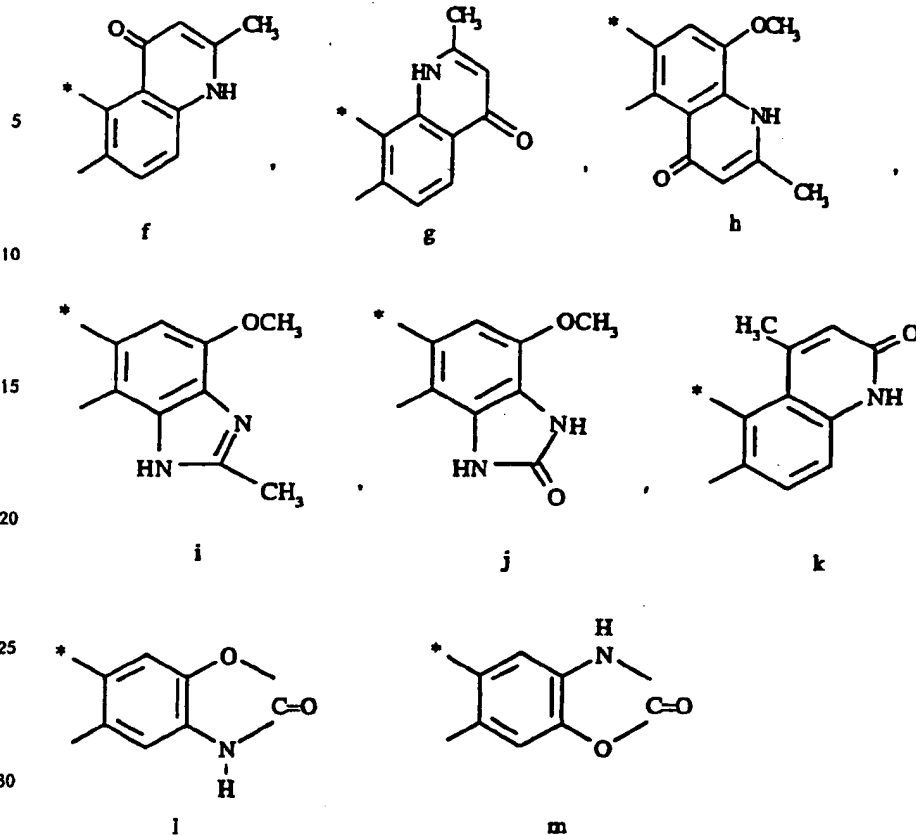
In Analogie zu den Angaben in den Beispielen 1 und 2 werden die Pigmente der Formel I, worin die Ringe A den nachstehenden Formeln a bis m entsprechen, hergestellt.

Tabelle I

Beisp.	Ring A
3	a
4	b
5	c
6	d
7	e
8	f
9	g
10	h
11	i
12	j
13	k
14	l
15	m

Die Gruppen a-m sind wie folgt:





Anwendungsbeispiel 1

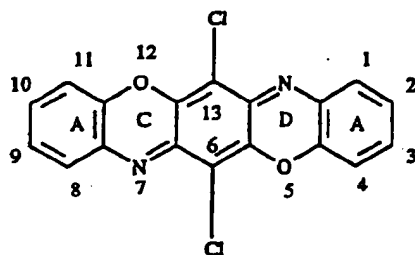
4 Teile des Pigments gemäß Beispiel 1 werden mit
 96 Teilen einer Mischung aus
 50 Teilen einer 60-prozentigen Lösung von Kokos-Aldehyd-Melaminharzlösung in Butanol,
 10 Teile Xylol und
 10 Teile Aethylenglykolmonoäthyläther
 24 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen. Die dabei erhaltene Dispersion wird auf Aluminiumblech gespritzt,
 30 Minuten an der Luft trocknen gelassen und dann 30 Minuten bei 120°C eingebrannt. Man erhält so einen
 brillant rotstichig violetten Film mit sehr guter Migrierechtheit sowie guter Licht- und Wetterbeständigkeit.

Anwendungsbeispiel 2

Beispiel für die Herstellung einer 0,1% gefärbten PVC-Folie (Verschnitt Buntpigment zu Weißpigment 1 : 5):
 16,5 Teile eines Weichmachergemisches, bestehend aus gleichen Teilen Dioctylphthalat und Dibutylphthalat,
 werden mit
 0,05 Teilen Pigmentfarbstoff gemäß Beispiel 1 und
 0,25 Teilen Titandioxyd gemischt. Dann werden
 33,5 Teile Polyvinylchlorid zugegeben. Das Gemisch wird 10 Minuten auf einem Zweiwalzenstuhl mit Friktion
 gewalzt, wobei das sich bildende Fell mit einem Spatel fortlaufend zerschnitten und zusammengerollt wird.
 Dabei wird die eine Walze auf einer Temperatur von 40°, die andere auf einer Temperatur von 140° gehalten.
 Anschließend wird das Gemisch als Fell abgezogen und 5 Minuten bei 160° zwischen zwei polierten Metall-
 platten gepreßt.
 So erhält man eine rotstichig violett-gefärbte PVC-Folie von hoher Brillanz und sehr guter Migrations- und
 Lichtechtheit.

Patentansprüche

1. Die Triphenyloxazin-Verbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

wobei die mit A bezeichneten Kerne, unabhängig voneinander, linear, in 2, 3- und 9, 10-Stellung, oder angular, in 1, 2- und 8, 9- oder in 3, 4- und 10, 11-Stellung, anelliert Ringe mit den Restgliedern der Formeln $\text{NR}_1-(\text{CO})_m-\text{NH}-$, $-\text{CR}_1=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NR}_1-(\text{CO})_m-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CR}_1-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CR}_2=\text{N}-$, $-\text{CR}_2=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-$ oder $-\text{NH}-\text{CR}_1=\text{N}-$ enthalten,

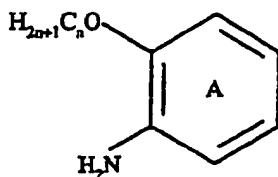
R_1 Wasserstoff, C_1-4 -Alkyl oder Phenyl,

R_2 Wasserstoff, C_1-4 -Alkyl oder Phenyl

und m 1 oder 2 bedeuten,

wobei die angulären Moleküle in 3- und 10-Stellung, bzw. in 2- und 9-Stellung je eine C_1-2 -Alkoxygruppe tragen können.

2. Verfahren zur Herstellung der Triphenyldioxazin-Verbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon mit 2 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel II



(II),

worin n 1, 2 oder 3 bedeutet, kondensiert.

3. Verwendung der Verbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 1 als Pigmente, zum Färben von Kunststoffmassen.

- Leerseite -
